白千层精油的化学成分比较*

邬文瑾1,王 鹏2

(1天津市第一轻工业学校精细化工教研室,天津 300131; 2中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室,云南 昆明 650204)

The Chemical Components of Three Melaleuca Oils

WU Wen - Jin¹, WANG Peng²

(1 The First Light lindustry School of Tianjin , Tianjin 300131 , China ; 2 Laboratory of Phytochemistry , Kunming Institute of Botany , Chinese Academy of Sciences , Kunming 650204 , China)

Key words: Melaleuca oil; Chemical component 关键词:白千层精油:挥发性化学成分

中图分类号: Q 946 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 2700(2002)01 - 0133 - 04

白千层属植物在澳洲多达 30 多种。具有较高利用价值的主要为互叶白千层(Melaleuca alternifolia)和白千层(Melaleuca leucadendra Linn)。

白千层原产澳大利亚(朱亮锋等,1993),我国广东、广西、福建、台湾和云南均有引种栽培,为桃金娘科常绿乔木,又名玉树。以其枝叶水蒸气蒸馏得到精油,国际市场称互叶白千层精油商品名为茶树油(Teatree oil)(古佛政等,1999)。有较强的抑菌、镇痛、驱虫及防腐作用,具治疗牙痛、风湿痛、神经痛、耳痛和消炎杀菌等功效。

本文采用气相色谱(GC)气相色谱/质谱联用仪(GC/MS),分别对澳大利亚、广东和云南德宏所产白千层精油挥发性化学成分进行了较全面详细的分析比较和研究;通过仪器分析可以进一步确定白千层精油的品质。

1 材料与方法

1.1 样品来源

广东白千层精油为柳州牙膏厂提供;澳洲白千层油为天津市第一轻工业学校提供;云南德宏精油由玉树公司提供。3 个精油均为水蒸气蒸馏油,为透明清亮淡黄色或无色液体。

1.2 色谱 - 质谱、气相色谱分析

3个精油样不经其它处理,在相同条件下,直接进样分析。

仪器为英国 VG 公司的 FISONS MD800GC/MS/DS 联用仪和美国 HP5890II 型气相色谱仪。

色谱条件:AC5 石英毛细管柱(30 m × 0.22 mm);柱温 100 ~ 240 $^{\circ}$,程序升温 3 $^{\circ}$ C/min;进样温度 250 $^{\circ}$ C;进样量 0.2 $^{\mu}$ L;分流比 50:1。

作者简介:邬文瑾(1964-)女,讲师,主要从事香料香精、日化及环保的教学和科研。

^{*} 收稿日期:2001-01-15,2001-03-01接受发表

表 1 3 个不同产地白千层油的化学组分

Table 1 The chemical constituents of three typal oils

Compounds	Austrlian oil (%)	Guangdong oil (%)	Dehong oil (%)
1.2-甲基丙醛 2-methyl propanal	微量	0.03	微量
2. 2, 2 - 二甲基丙醛 2, 2 - dimethyl propanal	微量	0.02	微量
3.2-甲基丙酸 2-methyl propanoid acid	0.01	0.04	0.02
4.3-己烯-1-醇 3-hexen-1-ol	0.02	0.04	0.01
5. α – 侧柏烯 α – thujene	0.94	1.02	1.04
6. α – 蒎烯 α – pinene	2.82	2.64	2.00
7. 莰烯 camphene	0.01	0.01	0.03
8. 香桧烯 sabinene	0.11	0.67	0.19
9. β – 蒎烯 β – pinene	0.72	0.85	1.82
10. 月桂烯 myrcene	0.88	0.77	0.77 2.28
11. α – 水芹烯 α – phellandrene	0.35	0.38	2.28
12. α - 松油烯 α - terpinene	8.13 5.10	8.87 3.97	0.80
13. 对聚伞花烯 para – cymene	1.15	1.15	U.80
14. 柠檬烯 limonene	4.23	4.02	29.66
15. 1, 8-桉叶素 1, 8-cineole	19.93	19.03	5.85
16. γ – 松油烯 γ – terpinene	0.01	0.12	0.05
17. 反 - 水合桧烯 trans - sabinene hydrate	3.12	3.45	39.88
18. 异松油烯 terpinolene 19. 芳樟醇 linaool	0.05	0.24	0.11
19. 万年时 Illiaooi 20. 顺 – 水合蒎烯 cis – pinene hydrate	0.27	0.37	0.06
21. 松油 – 1 – 醇 terpine – 1 – ol	0.01	0.06	0.01
22. 反 - 水合蒎烯 trans - pinene hydrate	0.21	0.28	0.04
23. 松油 - 4 - 醇 terpine - 4 - ol	39.91	37.79	6.21
$24. \alpha - $ 松油醇 $\alpha - $ terpineol	3.10	2.84	2.59
25. 顺 – 胡椒醇 cis – pipertol	0.06	0.09	0.02
26. 反 – 胡椒醇 trans – pipertol	0.09	0.15	0.04
27. 香茅醇 citronellol	0.02	0.08	0.05
28. δ - 榄香烯 δ - elemene	0.06	0.15	0.01
29. α — 澄椒烯 α — cubebene	0.05	0.09	0.01
30. α – 依兰烯 α – ylangene	0.05	0.08	0.02
31. α – 胡椒烯 α – copaene	0.15	0.21	0.08
32. 波旁烯 bourbonene	0.08	0.08	微量
33. β - 榄香烯 β - elemene	微量	0.05	微量
34. 甲基丁香酚 methyl eugenol	0.01	0.02	微量
35. 长叶烯 longifolene	0.25	0.37	0.12
36. β – 石竹烯 β – caryophyllene	0.32	0.44	0.26
37. 芳萜烯 aromadendrene	1.09	1.39	0.47
38. α – 杜松烯 α – cadinene	0.07	0.10	0.04
39. α - 石竹烯 α - caryophyllene	0.08	0.10	0.04
40. 别芳萜烯 allo – aromadendrene	0.44	0.51	0.15
41. β – 杜松烯 β – cadinene	0.27	0.41	0.13
42. β – 花柏烯 β – chamigrene	0.20	0.24	0.08
43. 绿花烯? Viridififlorene	1.31	1.84	0.49
44. γ – 雪松烯 γ – himachalene	0.04	0.05	0.02
45. 顺 - γ - 杜松烯 cis - γ - cadinene	0.01	0.01	0.01
46. δ – 杜松烯 - δ – cadinene	1.03	1.39	0.28
47. 反 – γ – 杜松烯 trans – γ – cadinene	0.19	0.27	0.09
48. 1, 2, 3, 4, 4 A, 7-六氯-1, 6-二甲基-4-异丙基萘			0.07
1, 2, 3, 4, 4 A, 7 - hexahydro - 1, 6 - dimethyl	0.16	0.22	0.05
-4 - isopropyl nathene			
49. 喇叭茶醇 ledol	0.13	0.12	0.03
50. 匙叶桉油烯醇 spathulenol	0.19	0.22	0.04
51. 蓝桉醇 globulol	0.51	0.45	0.20
52. 愈创醇 guaiol	0.42	0.36	0.13
53. β - 桉叶油醇 β - eudesmol	0.11	0.09	0.03
54. β – 桉叶油醇异构体 β – eudesmol	0.20	0.18	0.07
55. 库贝醇 cubenol	0.26	0.24	0.06
	0.18	0.17	0.06

质谱条件: EI - MS, 离子源温度 250℃; 电子能量 70eV; 灯丝电流 0.4A; 质量范围 35 - 350; 扫描周期 1 s; 数据处理采用 LAB - BASE 系统, 用 NBS 谱库检索, 并参考文献 (Heller 等, 1980; Yukawa, 1973)

加以确认。定量采用面积归一化法。

2 结果与讨论

广东、澳洲和云南德宏 3 个白千层精油经气相色谱/质谱(GC/MS)分析,分别定性定量地鉴定了56、56 和55 个挥发性成分,其精油组分基本为单萜烯、醇类及倍半萜类化合物,占各自总量的98.82%、99.07%和99.37%(表1)。

2.1 3个精油的主要化学成分及其比较

以上结果表明,广东和澳洲白千层油的主要化学成分及含量基本一致; γ-松油烯和松油-4-醇之和分别为这两个精油总量的 56.82%和 59.4%,二者的主要成分以单萜烯、醇类化合物为主,根据文献资料(贾芬等,1995)及对主要成分的比较,广东及澳洲这两个油应为互叶白千层(Melaleuca alternifolis)油。

云南德宏白千层精油主要成分与广东和澳洲产油有较大差异,其 1,8-桉叶素(29.66%)和异松油烯(39.88%)占该精油总含量的 69.54%。这与广东省林业科学研究院古佛政等测定的互叶白千层(M. alternifolis)油和中科院华南植物所朱亮锋等编著的《芳香植物及其化学成分》一书中白千层(玉树)(M. leucadendra)油的主要化学成分有较大的差异。

2.2 3个不同产地精油的香气特征

该3个白千层精油的香气特征为青滋香韵。

广东和澳洲精油的香气格调基本相同,为清带凉的松针样及甜木香气息。有清甜温鲜略辛的香气, 香气浓厚而又飘逸,有优美的肉豆蔻香气,为木香辛香底韵。

德宏白千层油与广东和澳洲油的香气,具有一定的差别。德宏油为清凉带松木样和甜木气息,但清凉尖刺的桉叶素香气较显。底香仍为木香辛香底韵。

表 2 3 个精油主要化学成分比较

Table 2 Comparison of the main chemical constituents of three oils

Main compounds	Austrlian oil (%)	Guangdong oil (%)	Dehong oil (%)
1. α - 侧柏烯 α - thujene	0.94	1.02	1.04
2. α - 蒎 烯 α - pinene	2.82	2.64	2.00
3. β – 蒎 烯 β – pinene			1.82
4. α – 水芹烯 α – phellandrene			2.28
5. α - 松油烯 α - terpinene	8.13	8.87	2.87
6. 对聚伞花素 para - cymene	5.10	3.97	_
7. 柠檬烯 limonene	1.15	1.15	_
8.1,8-桉叶素 1,8-cineole	4.23	4.02	29.66
9. γ – 松油烯 γ – terpinene	19.93	19.03	5.85
10. 异松油烯 terpinolene	3.12	3.45	39.88
11. 松油 - 4 - 醇 terpine - 4 - ol	39.91	37.79	6.21
12. α - 松油醇 α - terpineol			2.59
13. 芳 萜 烯 aromadendrene	1.09	1.39	
14. 绿 花 烯? Viridififlorene	1.31	1.84	_
15. δ - 杜松烯 δ - cadinene	1.03	1.39	_

2.3 3个不同产地精油的质量评价

评价白千层精油质量品质的好坏,是根据品种及化学成分的不同和含量的高低来确定的。互叶白千层精油的主香成分为松油 - 4 - 醇,它对金黄色葡萄球菌、表皮葡萄球菌、乙型溶血性链球菌、大肠杆菌、绿脓杆菌和白色念珠菌等真菌具有较强较好的抗菌性能(张燕君等,1998)。

1967年澳大利亚针对互叶白千层精油的质量制定了 ASK175 标准, 1985年又进一步修正制定了 AS2782标准。美国精油协会(EOA)及国际标准化组织(ISO)对互叶白千层精油的质量标准也相应地制定了标准(表3)

表 3 互叶白千层精油的质量指标

Table 3 The quality index of Melaleuca alternifolia oil

指标	ISO 4730	EOA	AS 2782
松油 - 4 - 醇(%)	≥30		≥35
1,8-桉叶素(%)	≤15	≤10	$\leq 4 \pm 2$
折光指数(25℃)	1.475—1.482	1.477-1.480	1.476—1.481
相对比重 (20℃)	0.885-0.906	0.888-0.910	0.890-0.900

从我们分析研究的 3 个白千层精油来看,以澳洲和广东白千层油符合国际质量标准,品种质量较佳。云南德宏白千层精油主要化学成分既不同于互叶白千层油,又与玉树油差别较大,其品种有待进一步研究确认。

[参考文献]

古佛政,张燕君,1999. 互叶白千层芳香油的提取和利用研究 [M]. 广州:广东林业科技,15 (4) 朱亮锋,陆碧瑶,李宝灵等编著,1993. 芳香植物及其化学成分 (增订版) [M]. 海口:海南出版社,147—148 张燕君,古佛政,1998. 互叶白千层精油的组分及抗菌作用 [M]. 广州:广东林业科技,14 (2):31—34 Heller SR, George WA, 1980. EPA/NIH Mass Spectral Data Base [M]. Vol.1, sup.1, Washington; USGPO.

Jia F (贾芬), Huang YX (黄字翔), Oing SM (鼎舒敏), 1995. A study on the chemical composition of the aromatic oil of Melaleuca alternifolia [J]. Guihaia (广西植物), 15 (4): 368—370

Yukawa Y, 1973. Spectral Altas of Terpenes and Related Compounds [M]. Tokyo: Hirokawa Publishing Company, Inc, 154-155